

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162774

(43) 公開日 平成11年(1999)6月18日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12 3 5 8
H 0 1 B 3/12	3 0 5	H 0 1 B 3/12 3 0 5

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平9-328444  
 (22) 出願日 平成9年(1997)11月28日

(71) 出願人 000006633  
 京セラ株式会社  
 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地  
 (72) 発明者 神垣 耕世  
 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

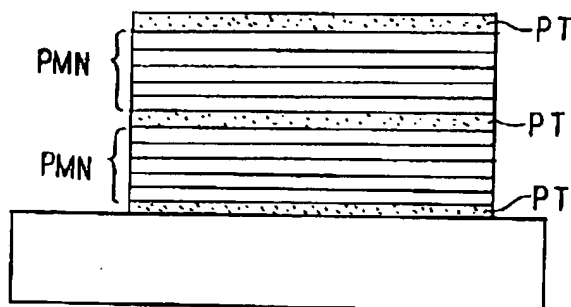
(54) 【発明の名称】 誘電体薄膜およびセラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】高周波領域においても比誘電率が大きく、耐湿性に優れ、かつ高い絶縁性を示す誘電体薄膜およびセラミックコンデンサを提供する。

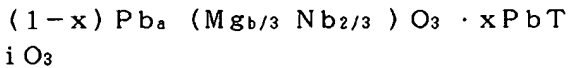
【解決手段】金属元素としてPb、Mg、NbおよびTiを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる膜厚2μm以下の誘電体薄膜であって、前記金属元素酸化物のモル比による組成式を(1-x)Pb<sub>a</sub>(Mg<sub>b/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>・xPbTiO<sub>3</sub>と表した時、x、aおよびbが、0<x≤0.35、1≤a≤1.15、1≤b≤1.15を満足するとともに、格子定数W(nm)が、W=0.4043-Ax(3.9×10<sup>-3</sup>≤A≤7.3×10<sup>-3</sup>)を満足するものである。

$[(PMN)_5]_2[(PT)_1]_3$  多層ゲル膜



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素としてPb、Mg、NbおよびTiを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる膜厚2μm以下の誘電体薄膜であって、前記金属元素酸化物のモル比による組成式を



と表した時、前記x、aおよびbが

$$0 < x \leq 0.35$$

$$1 \leq a \leq 1.15$$

$$1 \leq b \leq 1.15$$

を満足するとともに、格子定数W(nm)が

$$A = (0.4043 - W) / x \cdot 3.9 \times 10^{-3} \leq A \leq 7.3 \times 10^{-3}$$

を満足することを特徴とする誘電体薄膜。

【請求項2】5V/μmの直流電界印加時に流れる電流密度が0.1μA/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項1記載の誘電体薄膜。

【請求項3】測定周波数1kHz(室温)および測定周波数100MHz(室温)における比誘電率がいずれも1500以上であることを特徴とする請求項1または2記載の誘電体薄膜。

【請求項4】請求項1記載の誘電体薄膜の両面に一对の電極を対向して形成してなることを特徴とするセラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は誘電体薄膜およびこの誘電体薄膜を用いたセラミックコンデンサに関するものである。

## 【0002】

【従来技術】2種以上の金属からなる複合ペロブスカイト酸化物、特にPb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(以下、PMNということもある)のようなリラクサ材料は室温で大きな比誘電率を有するため、コンデンサ材料として有用であることが知られている。

【0003】このようなPMN焼結体として、従来、PbO粉末とMgCO<sub>3</sub>粉末とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を一括して混合粉碎し、焼結する固相焼結法が知られている。しかしながら、このような一括して混合粉碎する固相焼結によるPMN焼結体の作製では、ほぼペロブスカイト単相からなる焼結体を得るのは困難であり、低温で安定なパイロクロア相が生成し易く、また生成したパイロクロア相は比誘電率が低いため、結果として焼結体の比誘電率が低くなり、コンデンサ材料として不適当な場合が多い。

【0004】このため、固相焼結法では、MgNb酸化物(MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)とPb原料、およびTi原料を反応させるコランバイト法による合成が行われている。この方法によれば、ほぼペロブスカイト単相の焼結体を得

ることが可能となり、比誘電率を15000以上とすることができる。しかしながら、従来、これらバルク材料は比誘電率の周波数分散が大きく、1MHz以上の高周波では比誘電率が小さくなり、コンデンサとして機能しなくなると考えられていた。

【0005】近年、電子機器の小型、薄形化に伴い、電子部品の小型化、薄膜化が要求されている。特に受動部品であるコンデンサの小型、薄形化は必須となっている。また、コンピュータ等の高速デジタル回路を用いた電子機器は高周波化の流れにあり、数10MHzから数100MHzの動作周波数帯域が重要になってきている。これにともない、コンデンサ等の受動部品も高周波もしくは高速デジタルパルスに対して優れた特性を示すことが必須になってきている。

【0006】近年、PMN等の高誘電率材料を薄膜化し、薄膜コンデンサに応用しようとされているが、従来の固相焼結法では膜厚はせいぜい10μm程度であった。また薄膜においても固相焼結法による焼結体と同様、低温で安定なパイロクロア相が生成し易く、ほぼペロブスカイト単相からなる膜を得るのが困難となり、コンデンサ材料として不適当な場合が多い。特に薄膜化する場合、下部電極との格子の不整合および化学結合の相違等でパイロクロア相が生成し易いという問題がある言われており(例えば、特開平6-57437号公報参照)、パイロクロア相の少ないペロブスカイト単相のPMN薄膜を得るのが困難であった。

【0007】このパイロクロア相生成の問題を解決する手法として、ゾルゲル法で作製されたPMN薄膜においては、急速昇温焼成(特開平2-177521号公報参照)やシーディング法(特開平6-57437号公報参照)等の種々の手法が提案されており、ペロブスカイト単相に近いPMN薄膜が得られている。また、急速昇温焼成法によるPMN薄膜では、ほぼペロブスカイト単相からなる膜が得られ、室温における比誘電率も2000を越すPMN系薄膜材料が得られている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>のようなリラクサ材料は1kHz程度の低周波数においては大きな比誘電率を示し、コンデンサ材料として優れた材料であるが、比誘電率の周波数分散が大きいため、高周波領域における比誘電率の減少が大きく、高周波領域では高誘電率材料として使えないと考えられてきた(特開平6-77083号公報参照)。

【0009】また、急速昇温焼成を用いたゾルゲル法で作製されたPMN系薄膜は、粒成長速度が大きく、短時間で数μmレベルの大きな粒子を形成する為、マイクロポアを内在し易く、大気中の水を吸着し易い為、コンデンサとして重要である絶縁抵抗が大気中の湿度により低下する問題があった。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題の解決方法を鋭意検討した結果、バルクにおいて、マクロな自発分極を持たないため、DCバイアス依存性が小さいが、大きな比誘電率を持つPMNに、誘電的活性の大きいPbTiO<sub>3</sub>（以下、PTということもある）を固溶した材料を薄膜化することにより、大きな誘電活性を示し、DCバイアス印加下でも大きな比誘電率を示し、かつ高周波領域においても比誘電率の減少が小さくなることを知見し、本発明に至った。

【0011】さらに、粒成長に大きな活性化エネルギーが必要なため粒成長し難いPbTiO<sub>3</sub>と、粒成長速度の大きいPMNを積層し、熱処理（焼成）により固溶体を形成し、バルクのPMN-PT固溶体に比べ大きな格子定数を持つPMN-PT膜を形成することにより、大気中の湿度に対し影響を受け難く高絶縁性を示すことを知見し、本発明に至った。

【0012】即ち、本発明の誘電体薄膜は、金属元素としてPb、Mg、NbおよびTiを含むペロブスカイト型複合酸化物からなる膜厚2μm以下の誘電体薄膜であ

って、前記金属元素酸化物のモル比による組成式を  
 $(1-x)Pb_a(Mg_{b/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot xPbTiO_3$   
 と表した時、前記x、aおよびbが、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $1 \leq a \leq 1.15$ 、 $1 \leq b \leq 1.15$ を満足するとともに、格子定数W(nm)が  
 $A = (0.4043 - W) / x \cdot 3.9 \times 10^{-3} \leq A \leq 7.3 \times 10^{-3}$

を満足するものである。

【0013】ここで5V/μmの直流電界印加時に流れる電流密度が0.1μA/cm<sup>2</sup>以下であることが望ましい。また測定周波数1kHz（室温）および測定周波数100MHz（室温）における比誘電率がいずれも1500以上であることが望ましい。

【0014】本発明の誘電体薄膜は、PT前駆体溶液を塗布、熱処理した後、PMN前駆体溶液を塗布して熱処理し、750～850℃で急速昇温焼成を行なうことにより得られる。

【0015】本発明のセラミックコンデンサは、上記誘電体薄膜の両面に一对の電極を対向して形成してなるものである。

## 【0016】

【作用】本発明の誘電体薄膜によれば、マクロな自発分極を持たないためDCバイアス特性に優れ、かつ高誘電率であるPMNに、誘電的活性の大きいPbTiO<sub>3</sub>を固溶するため、高誘電率でDCバイアス特性に優れた材料になる。

【0017】またPbTiO<sub>3</sub>を固溶することにより、比誘電率の最大となる温度が高温側にシフトし、室温以上での比誘電率が向上する。

【0018】さらに、薄膜にすることにより、ペロブスカイト型複合酸化物の膜厚方向の平均結晶粒子径がサブミクロンのオーダーに小さくなり、より常誘電体の性質が支配的になるため、静電容量の温度特性及びDCバイアス特性を良好とすることができ、100MHzの様な高周波においても、誘電率の周波数分散が小さく、高周波においても大きな比誘電率を示す。

【0019】また、粒成長速度の小さいPbTiO<sub>3</sub>と粒成長速度の大きいPMNを積層し、急速昇温焼成により急速に焼結及び固溶を行うため、PbTiO<sub>3</sub>により粒成長が抑制され、緻密な膜を形成し、大気中の湿度による絶縁抵抗の低下を防止できる。

【0020】また、PTにより過剰の粒成長を抑制することにより、PTを固溶することにより現れるPMN-PT固溶体の強誘電性を抑制し、より常誘電体の性質が支配的になるため、静電容量の温度特性及びDCバイアス特性を良好とすることができ、また、100MHzの様な高周波においても、大きな比誘電率を示す。

【0021】本発明のセラミックコンデンサでは、上記したような優れた特性を有する誘電体薄膜の両面に、例えば、膜厚0.05μm以上の白金(Pt)、金(Au)、パラジウム(Pd)薄膜からなる一对の電極を対向して形成することにより、高周波においても高容量で優れた薄膜コンデンサを得ることができる。

## 【0022】

【発明の実施の形態】本発明の誘電体薄膜は、膜厚2μm以下の誘電体薄膜である。ここで、膜厚2μm以下の誘電体薄膜としたのは、これより厚くなると工程数が増加し、また、コンデンサを構成した場合、容量が小さくなるからである。誘電体薄膜の膜厚は、製造の容易性、膜質劣化の点で1μm以下が望ましく、さらに膜の絶縁性を考慮すると特に0.3μm～1μmが望ましい。

【0023】また、モル比による組成式を、 $(1-x)Pb_a(Mg_{b/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot xPbTiO_3$ と表した時、前記x、aおよびbが、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $1 \leq a \leq 1.15$ 、 $1 \leq b \leq 1.15$ を満足するものである。

【0024】このように、PbTiO<sub>3</sub>量を示すxを0.35以下としたのは、xが0.35よりも多くなると、室温での比誘電率が1kHzにおいて1500以下となり、またリーク電流も0.1μA/cm<sup>2</sup>より大きくなるからである。比誘電率を向上するにはxの範囲は $0 < x \leq 0.20$ が望ましい。

【0025】また、aを1～1.15としたのは、aが1よりも小さい場合にはパイロクロア相が生成し比誘電率が低下するからであり、1.15よりも大きい場合にはPbOが粒界に析出し、比誘電率が低下し、絶縁抵抗も低下するからである。aは特性の再現性が良いという理由から1.05～1.1であることが望ましい。

【0026】さらに、bを1～1.15としたのは、b

が1よりも小さい場合や1.15よりも大きい場合には、比誘電率が低下するからである。bは特性の再現性が良いという理由から1~1.1であることが望ましい。

【0027】また、本発明の誘電体薄膜は、格子定数W (nm)と前記PbTiO<sub>3</sub>量xとの関係を示す $A = (0.4043 - W) / x$ の式で表されるA値が $3.9 \times 10^{-3} \leq A \leq 7.3 \times 10^{-3}$ を満足することを特徴とする。つまり、格子定数Wは、PTの固溶量を示すxの関数で表されるものであり、Aが上記範囲を外れる場合には、湿度により絶縁抵抗が低下するからである。Aは $5 \times 10^{-3} \leq A \leq 6 \times 10^{-3}$ であることが望ましい。

【0028】また、本発明の薄膜コンデンサは、上記した誘電体薄膜の両面に一對の電極を対向して形成してなるものである。尚、誘電体薄膜と電極とを交互に積層した積層セラミックコンデンサであっても良いことは勿論である。

【0029】コンデンサの電極としては、厚さ0.05 μm以上の配向した白金(Pt)、金(Au)、パラジウム(Pd)薄膜等があり、これらのうちでも配向した白金(Pt)と金(Au)薄膜が最適である。Pt、Auは膜との反応性が小さく、また酸化され難い為、膜との界面に低誘電率相が形成され難いからである。

【0030】膜厚を0.05 μm以上としたのは0.05 μm未満であると高周波領域における等価直列抵抗が大きくなるためである。配向した白金(Pt)薄膜とは、配向性または単結晶的白金(Pt)薄膜であり、配向性を有するPt薄膜とは、3つの結晶軸のうち一つの軸が膜表面に近似的に垂直な方向に揃った膜であり、単結晶的Pt薄膜とは3つの結晶軸が全て揃った膜である。このような電極は、スパッタ蒸着やレーザ蒸着法等物理的蒸着において、電極が形成される基板温度を450℃以上とすることにより得られるもので、これらのうちでも、基板温度を450℃以上としたスパッタ蒸着が望ましい。

【0031】また、金属薄膜を蒸着する基板としては、アルミナ、サファイア、MgO単結晶、SrTiO<sub>3</sub>単結晶、チタン被覆シリコン、または銅(Cu)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ステンレススティール(SUS)薄膜もしくは薄板が望ましい。特に、薄膜との反応性が小さく、安価で硬度が大きく、金属薄膜の結晶性という点からアルミナ、サファイアが望ましく、高周波領域における低抵抗化の点で銅(Cu)薄板または銅(Cu)薄膜が望ましい。

【0032】本発明の薄膜コンデンサは、例えば、Pt、Au、Pd等を基板上にスパッタ法、蒸着法、グラビア印刷等の手法により成膜して下部電極を形成し、この下部電極膜の表面に、上記誘電体膜を上記方法で成膜して形成し、この後に誘電体薄膜表面に下部電極と同様にして上部電極を成膜することにより得られる。また、

積層コンデンサは誘電体膜と電極とを交互に積層することにより得られる。

【0033】本発明の誘電体薄膜は、例えば、以下のようにして作製される。まず、塗布溶液としてPb、Mg、Nbの有機金属化合物が均一に溶解した前駆体溶液とPb及びTiの有機金属化合物が均一に溶解した前駆体溶液を調製する。

【0034】Mg、及びNbの有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも1種のMg化合物、Nb化合物をMg:Nb=b:2 (1 ≤ b ≤ 1.15)のモル比でR<sub>1</sub>OH、R<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH、R<sub>3</sub>COOH (R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>:炭素数1以上のアルキル基)で示される溶媒に混合する。混合後、所定の操作を行い、IRスペクトルにおいて656 cm<sup>-1</sup>付近に吸収を有し、他の求核性の有機金属化合物の存在下においても安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子を合成する。

【0035】IRスペクトルにおいて656 cm<sup>-1</sup>付近に吸収を有するMgNb複合アルコキシド分子を得るには、以下のような方法がある。

【0036】第1の方法として、MgおよびNbのアルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、例えば酸等の触媒の共存下で還流操作を行うことにより、分子内での脱エーテル反応を促進する方法。

【0037】第2の方法として、上記のようにMgおよびNbのアルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、還流操作による複合化を行った後、無水酢酸、エタノールアミン、アセチルアセトン等に代表される安定化剤を添加する方法。

【0038】第3の方法として、Mgのカルボン酸塩とNbのアルコキシドとの還流操作により、分子内での脱エステル反応を促進する方法。

【0039】第4の方法として、Mgの水酸化物とNbのアルコキシド、あるいはMgのアルコキシドとNbの水酸化物の還流操作により、分子内での脱アルコール反応を促進する方法。

【0040】第5の方法として、鉛前駆体の求核性を小さくする為、前述の無水酢酸、エタノールアミン、アセチルアセトン等の安定化剤を添加する方法。

【0041】以上のいずれかの手法を用いる事により、他の求核性有機金属化合物の存在下においても安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子を合成できる。

【0042】これらのうちでも、第2の還流操作後に安定化剤を添加する方法が最も望ましい。

【0043】また、合成した上記MgNb複合アルコキシド溶液に水と溶媒の混合溶液を適下し、部分加水分解を行い、前述のMgNb複合アルコキシドが重縮合したMgNbゾルを形成させる。部分加水分解とは、分子内

のアルコキシル基の一部を水酸基と置換し、置換された分子内での脱水、あるいは脱アルコール反応により、重縮合させる方法である。

【0044】次に、鉛(Pb)の有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも1種の鉛化合物を $R_1$  OH、 $R_2$  OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> OH、 $R_3$  COOH ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  : 炭素数1以上のアルキル基)で示される溶媒に混合する。この時、鉛化合物が結晶水を含む場合には、作製したPb前駆体溶液中に水が存在しないように脱水処理する。

【0045】作製したPb前駆体溶液もしくは酢酸Pb・3水和物のような鉛(Pb)の有機酸塩と作製したMgNb複合アルコキシド溶液、あるいはMgNbゾルを $Pb : (Mg + Nb) = a : (b + 2) / 3$  ( $1 \leq a \leq 1.15$ 、 $1 \leq b \leq 1.15$ )のモル比で混合し、PMN前駆体溶液とする。

【0046】次に、Tiの有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも1種のTi化合物を $R_1$  OH、 $R_2$  OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> OH、 $R_3$  COOH ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  : 炭素数1以上のアルキル基)で示される溶媒に混合した後、無水酢酸、エタノールアミン、アセチルアセトン等に代表される安定化剤を添加し、Ti溶液を作製する。

【0047】作製したTi溶液と前述したPb前駆体溶液もしくは酢酸Pb・3水和物のような鉛(Pb)の有機酸塩とを $Pb : Ti = 1 : 1$ のモル比で混合し、PT前駆体溶液とする。

【0048】作製したPMN及びPT塗布溶液を所定の順序に従って基板上にスピコート法、ディップコート法、スプレー法等の手法により、成膜する。

【0049】成膜後、300℃~400℃の温度で1分間熱処理を行い、膜中に残留した有機物を燃焼させ、ゲル膜とする。1回の膜厚は0.1μm以下が望ましい。

【0050】成膜-熱処理を所定の膜厚になるまで繰り返した後、600℃で熱処理し、PTゲルを結晶化させる。熱処理後、750℃~850℃で急速昇温焼成を行い、本発明の結晶質の誘電体薄膜が作製される。得られた誘電体薄膜の膜厚は2μm以下であるが、これより厚くなると工程数が増加し、また、コンデンサを構成した場合、容量が小さくなるからである。

【0051】

【実施例】実施例1

MgエトキシドとNbエトキシドを1.05 : 2のモル比で秤量し、2-メトキシエタノール中で還流操作(124℃で17時間)を行い、1M(mol/l)濃度のMg-Nb複合アルコキシド溶液を合成した。IRスペクトルにおいて、656cm<sup>-1</sup>付近にMg-O-Nb結合による吸収が見られた。Mg-Nb複合アルコキシド溶液に、アセチルアセトンをMg-Nb溶液の全金属量の1倍量添加後、室温で10分間攪拌し、安定化させ

た。酢酸鉛・3水和物と2-メトキシエタノールをMg-Nb溶液に $Pb : (Mg + Nb) = 1.05 : 3.05 / 3$ となるように混合し、1時間室温で攪拌する事により、1M濃度の $Pb_{1.05}(Mg_{1.05/3}Nb_{2/3})O_3$ 前駆体溶液を合成した。

【0052】次にTiプロポキシドを2-メトキシエタノールに室温で溶解し、0.33M濃度のTi溶液を作製した後、アセチルアセトンをTi溶液の金属量の1倍量添加後、室温で10分間攪拌し、安定化させた。酢酸鉛・3水和物と2-メトキシエタノールをTi溶液に $Pb : Ti = 1 : 1$ となるように混合し、1時間室温で攪拌する事により、0.33M濃度の $PbTiO_3$ 前駆体溶液を合成した。

【0053】電極となるPt(111)が650℃でスパッタ蒸着されたサファイア単結晶基板上の上記Pt電極の表面に、前記PT塗布溶液をスピコーターで塗布し、乾燥させた後、340℃で熱処理を1分間行い、PTゲル膜を作製した。塗布、乾燥を20回繰り返した後、600℃で1時間焼成した。SEM観察より膜厚を調査し、PT膜の1回の成膜効率が0.025μmである事を確認した。

【0054】次に、電極となるPt(111)が650℃でスパッタ蒸着されたサファイア単結晶基板上の上記Pt電極の表面に、前記PT塗布溶液をスピコーターで1回塗布し、乾燥させた後、340℃で熱処理を1分間行った後、前記PMN塗布溶液をスピコーターで塗布した。乾燥させた後、340℃で熱処理を1分間行い、PMNゲル膜を作製した。塗布、乾燥を10回繰り返した後、急速昇温焼成により815℃で0.5分焼成した。SEM観察より膜厚を調査し、PTゲル膜上のPMNの成膜効率を調べた。1回の成膜で0.07μmのPMN膜が得られている事を確認した。

【0055】得られたPMN及びPT膜の成膜効率から、PMNとPTの組成比を設計した。PT濃度10%(x=0.1)の膜を以下のように作製した。

【0056】前記PT塗布溶液をスピコーターで1回塗布し、乾燥させた後、340℃で熱処理を1分間行い、PTゲル膜を作製した。続いてPMN塗布溶液を1回塗布し、乾燥させた後、340℃で熱処理を1分間行い、PMNゲル膜を作製した。PMN溶液の塗布及び熱処理の操作を5回繰り返した後、再度PTゲル膜を1層形成し、その後PMNゲル膜を5層形成した。最後にPTゲル膜をその上に1層形成し、PTとPMNの多層ゲル膜を形成した。この積層体を図1に示す。また、積層工程を、 $[(PMN)_m]_p[(PT)_n]_q$

$\{(m, n, p, q) = (5, 2, 1, 3)\}$ 、即ち、 $[(PMN)_5]_2[(PT)_1]_3$ と表す。

【0057】その後、ホットプレートを用いて600℃で1分間熱処理し、PTのみを結晶化させた。X線回折測定によりPT結晶の回折ピークを確認した。

【0058】PTとPMNの多層ゲル膜を820℃で0.5分間(大気中)の急速昇温焼成を行い、膜厚0.775μmの膜を得た。得られた薄膜のX線回折結果より、ペロブスカイト生成率を計算すると約98%であった。また、3~4本のX線回折ピークを用いて格子定数を求めた。角度は白金の(111)反射のKβ成分を基準にした。格子定数の誤差は±0.0001nmと見積もられた。

【0059】また、作製した0.775μm膜厚の薄膜表面に直径0.2mmの金電極をスパッタ蒸着により形成し、薄膜コンデンサを作製した後、500℃で10分間熱処理した。LCRメータ(ヒューレットパッカード社製4284A)を用いて、25℃、1kHz(AC100mV)の条件で比誘電率を求めた。また、恒温槽を用いて比誘電率の温度変化を測定し、下記に記載する比較例のx=0.1の試料と同じ温度で誘電率がピークを持つことを確認した。

【0060】さらに、微小電流検出計(ヒューレットパッカード社製4140B)を用いて5V/μmの電界印加時の漏れ電流密度を測定し、絶縁性を評価した。

【0061】次に、作製した0.775μm膜厚の膜の表面に直径0.05mmの金電極をスパッタ蒸着により形成し、薄膜コンデンサを作製した後、500℃で10分間熱処理した。

【0062】この薄膜コンデンサについて、インピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード社製HP4291A、フィクチャーHP16092A)およびマイクロプローブを用いて1MHz~1.8GHzにおける特性評価をおこなった。インピーダンス一周波数特性の測定により、100MHzにおける等価直列容量を評価し、比誘電率を求めた。

【0063】電気的特性は全て平均湿度60%の雰囲気中で10日間放置してから測定した。これらの結果を表1の試料No.3に記載した。また、作製法は同じであるが、PT量x、PMN及びPTの積層数m、n及び各々の繰り返し回数p、qだけを変えて作製した試料について、上記と同様に評価し、その結果を表2の試料No.1、2、及びNo.4~9に記載した。

【0064】また、MgエトキシドとNbエトキシドの比をb(0.9~1.2):2とし、Mg-Nb複合アルコキシド溶液を合成した後、酢酸鉛・3水和物と2-

メトキシエタノールをMg-Nb溶液にPb:(Mg+Nb)=a(0.9~1.2):(b(0.9~1.2)+2)/3となるように混合する以外は、上記実施例1と同様に誘電体薄膜を作製し、また、上記と同様にして特性を測定した。その結果も表2の試料No.10~19に記載した。

【0065】

【表1】

試料 No.	m	p	n	q	x	a	b
1	10	1	1	1	0.035	1.05	1.05
2	10	1	1	2	0.067	1.05	1.05
3	5	2	1	3	0.10	1.05	1.05
4	2	4	1	5	0.20	1.05	1.05
5	2	3	2	4	0.30	1.05	1.05
6	2	8	2	10	0.30	1.05	1.05
7	3	6	3	7	0.30	1.05	1.05
8	3	2	3	3	0.35	1.05	1.05
*9	2	4	3	5	0.40	1.05	1.05
*10	5	2	1	3	0.10	0.90	1.05
11	5	2	1	3	0.10	1.00	1.05
12	5	2	1	3	0.10	1.10	1.05
13	5	2	1	3	0.10	1.15	1.05
*14	5	2	1	3	0.10	1.20	1.05
*15	5	2	1	3	0.10	1.05	0.90
16	5	2	1	3	0.10	1.05	1.00
17	5	2	1	3	0.10	1.05	1.10
18	5	2	1	3	0.10	1.05	1.15
*19	5	2	1	3	0.10	1.05	1.20
*20						1.05	1.05
*21					0.10	1.05	1.05
*22					0.20	1.05	1.05
*23					0.30	1.05	1.05
*24					0.40	1.05	1.05

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

m, n, p, q は[(PMN)<sub>n</sub>]<sub>p</sub> [(PT)<sub>n</sub>]<sub>q</sub>で表される係数

【0066】

【表2】

10

20

30

40

試料 No.	膜厚 $\mu\text{m}$	$\Lambda$ $\times 10^{-3}$	格子定数 (nm)	漏れ電流密度 5V/ $\mu\text{m}$ 印加時 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	比誘電率 K	
					1kHz 25°C	100MHz 25°C
1	0.730	5.7	0.4041	0.012	3130	2690
2	0.750	6.0	0.4039	0.005	3215	2800
3	0.775	5.0	0.4038	0.008	3290	2860
4	0.700	6.5	0.4030	0.015	2970	2610
5	0.800	6.0	0.4025	0.055	2140	1940
6	1.650	7.0	0.4023	0.085	2215	1990
7	1.790	7.3	0.4021	0.080	2300	2030
8	0.650	6.0	0.4022	0.043	1875	1700
*9	0.930	6.3	0.4018	0.160	1480	1375
*10	0.770	5.0	0.4038	0.024	765	-
11	0.775	5.0	0.4038	0.008	3150	2755
12	0.780	6.0	0.4037	0.006	3310	2845
13	0.775	5.0	0.4038	0.080	1815	1615
*14	0.780	4.0	0.4039	0.220	960	-
*15	0.775	5.0	0.4038	0.012	1270	780
16	0.780	5.0	0.4038	0.007	3120	2745
17	0.770	6.0	0.4037	0.020	3150	2740
18	0.768	6.0	0.4037	0.085	1935	1740
*19	0.765	5.0	0.4038	0.460	1320	1190
*20	0.750	0	0.4043	1.300	3310	2800
*21	0.730	11.0	0.4032	1.070	3420	2940
*22	0.730	11.0	0.4021	0.600	2975	2610
*23	0.720	11.7	0.4008	0.813	2250	2070
*24	0.710	11.2	0.3998	1.120	1560	1435

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0067】これらの表1、2から、本発明の誘電体薄膜は、1kHzおよび100MHzにおいて1500以上の高誘電率を有し、また、5V/ $\mu\text{m}$ の電界印加時の漏れ電流密度は、 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ より小さいのに対し、比較例ではいずれも1kHzおよび100MHzにおける比誘電率が1500よりも低いことが判る。

【0068】比較例

MgエトキシドとNbエトキシドを1.05:2のモル比で秤量し、2-メトキシエタノール中で還流操作(124°Cで17時間)を行い、1M(mol/l)濃度のMg-Nb複合アルコキシド溶液を合成した。IRスペクトルにおいて、 $656\text{cm}^{-1}$ 付近にMg-O-Nb結合による吸収が見られた。次にTiプロポキシドを2-メトキシエタノールに室温で溶解し、1M濃度のTi溶液を作製した。1M濃度のTi溶液を、MgNb複合アルコキシド溶液に、 $(\text{Mg}+\text{Nb}):\text{Ti}=1-x:x$ の比率で混合し、その後、アセチルアセトンにMg-Nb-Ti溶液の全金属量の1倍量添加後、室温で10分間攪拌し、安定化させた。酢酸鉛・3水和物と2-メトキシエタノールをMg-Nb-Ti溶液にPb:(Mg+Nb+Ti)=1.05:[(3.05/3)·(1-x)+x]となるように混合し、1時間室温で攪拌す\*50

\*る事により、1M濃度の $\text{Pb}_{1.05}(\text{Mg}_{1.05/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )前駆体溶液を合成した。

【0069】電極となるPt(111)が650°Cでスパッタ蒸着されたサファイア単結晶基板上の上記Pt電極の表面に、前記塗布溶液をスピコーターで塗布し、乾燥させた後、340°Cで熱処理を1分間行い、ゲル膜を作製した。塗布溶液の塗布-熱処理の操作を10回繰り返した後、815°Cで0.5分間(大気中)の急速昇温焼成を行い、膜厚0.73 $\mu\text{m}$ の $\text{Pb}_{1.05}(\text{Mg}_{1.05/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )薄膜を得た。得られた薄膜のX線回折結果より、ペロブスカイト生成率を計算すると約96%であった。

【0070】作製した0.73 $\mu\text{m}$ 膜厚の薄膜表面に直径0.2mmの金電極をスパッタ蒸着により形成し、上記と同様にして特性を測定し、これらの結果を表1、2の試料No.20~24に記載した。

【0071】これらの表1、2のNo.20~24より、通常焼成による膜は、高湿度雰囲気中放置により絶縁抵抗が小さく、5V/ $\mu\text{m}$ の電界印加時の漏れ電流密度は $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ よりはるかに大きい事が判る。

【0072】図2は、No. 21の印加電圧—漏れ電流曲線を示すグラフである。この図2から、誘電体薄膜作製後、ロータリーポンプで真空中に引いた環境に試料を置いて測定すると、抵抗は大きく、絶縁破壊電圧も80Vより大きい事がわかる。一方、大気中放置（湿度約60%、10日）すると、絶縁抵抗は小さくなり、絶縁破壊電圧も30V程度と小さくなる事が判る。

【0073】図3は、No. 3の印加電圧—漏れ電流曲線を示すグラフである。この図3から、大気中放置（湿度約60%、10日）した後も抵抗が大きく、絶縁破壊電圧も80Vより大きい事がわかる。

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の誘電体薄

膜は、1kHzの様な低周波においてだけでなく100MHzの様な高周波においても比誘電率が大きい上に、耐湿性に優れ、絶縁性に優れている為、ICまわりのデカップリングコンデンサ等の高周波で用いられるコンデンサとして広く適用できるとともに、素子の小型化・薄型化を図ることができる。

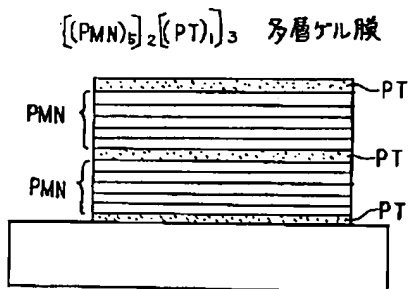
【図面の簡単な説明】

【図1】多層ゲル膜を示す説明図である。

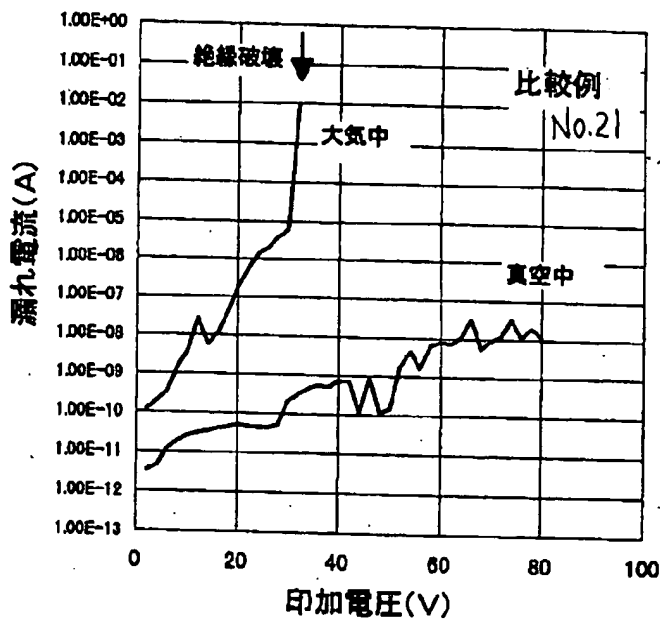
【図2】No. 21の漏れ電流と印加電圧との関係を示すグラフである。

【図3】No. 3の漏れ電流と印加電圧との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】





【図3】

